

С. В. Попков^{1,2}, В. С. Талисманов³,
И. А. Катасонова¹, М. А. Кузнецова², А. Н. Рогожин²,
Т. И. Сметанина², Н. В. Стацюк²

¹Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., 9,
popkov_sv@mustr.ru,

²Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии,
143050, Московская область, р. п. Большие Вяземы, ул. Институт, вл. 5,

³Московский физико-технический институт,
143050, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., 9

СИНТЕЗ, ФУНГИЦИДНАЯ И РОСТРЕГУЛЯТОРНАЯ АКТИВНОСТЬ 2-АЗОЛИЛИЛМЕТИЛ-1,4-ДИОКСАСПИРО[4.5]ДЕКАНОВ И ИХ АНАЛОГОВ

Ключевые слова: 1,4-диоксаспиро[4.5]декан, имидазол, рострегуляторная активность, 1,2,4-триазол, фунгицидная активность.

Значительную долю рынка системных фунгицидных агрохимпрепаратов занимают производные 1,2,4-триазола и имидазола, в том числе такие замещенные 2-азолил-метил-1,3-диоксоланы, как пропиконазол (рис. 1, I), дифеноконазол, кетоконазол. В последнее десятилетие на рынок фунгицидов вышел новый препарат – тритиконазол (II). В нашей лаборатории были получены его аналоги – азолилметиларилиденциклогексанола, в частности, высокофунгитоксичное 4-хлорзамещенное производное (III) [1]. С целью поиска новых азольных производных, объединяющих в своей структуре циклогексановое и диоксолановое кольца, были синтезированы 2-азолилметил-6-арилиден-1,4-диокса-спиро[4.5]декан. Для установления влияния циклогексанового фрагмента на фунгицидную активность были получены 4-азолилметилзамещенные диоксоланы на основе арилиденпинаколинов [2].

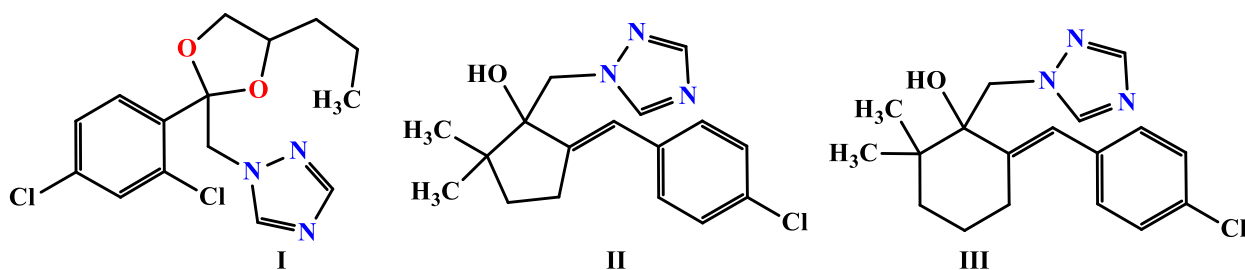
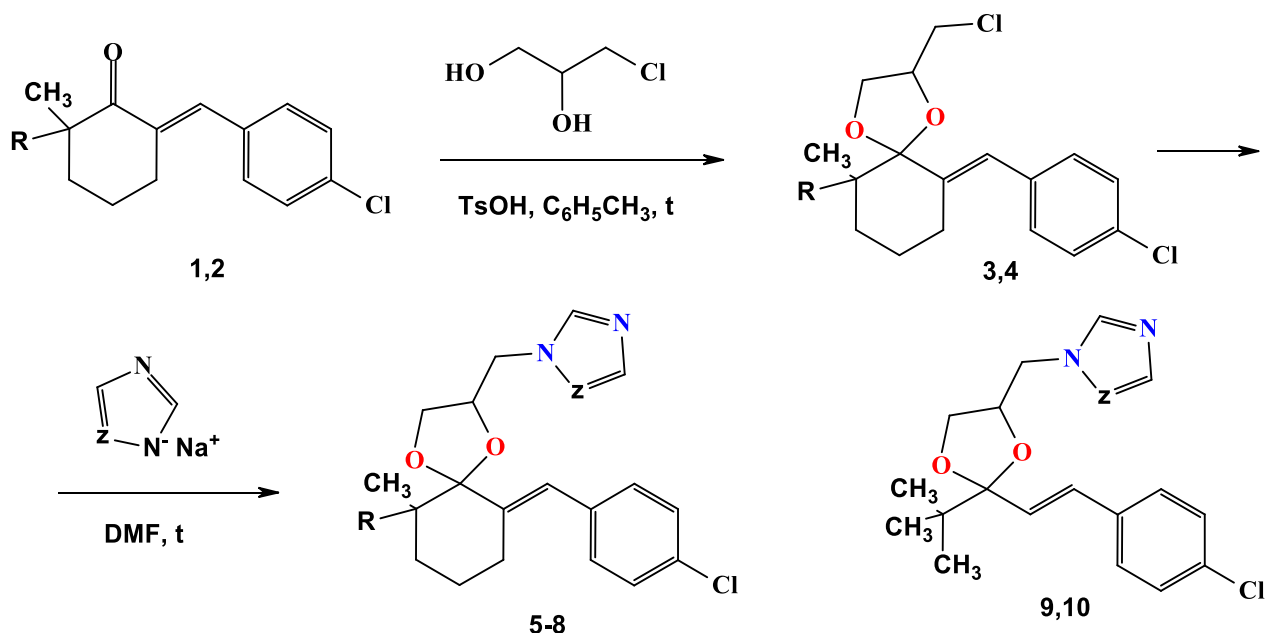


Рисунок 1. Широко применяемые азольные фунгициды и их аналог

Целевые соединения были получены в результате четырех- или пятистадийного синтеза из доступного сырья. Ключевые арилиденциклогексаноны получены по известной методике [1]. На заключительных стадиях арилидензамещенные кетоны **1**, **2** (рис. 2) конденсировали с хлоргидрином глицерина с образованием 4-хлорметил-1,3-диоксоланов **3**, **4** (рис. 2), которыми затем алкилировали триазолат или имидазолат натрия аналогично [2] с образованием 2-азолилметил-6-арилиден-1,4-диоксаспиро[4.5]деканов **5–8** (рис. 2).

Близкие по строению аналоги **9**, **10** на основе арилиденпинаколины были получены в результате трехстадийного синтеза [2].

Азольные производные **5–10** были испытаны на фунгицидную активность *in vitro* по стандартной методике на шести фитопатогенных грибах в концентрации 30 мг/л на картофеле-сахарозном агаре; в качестве стандарта использовали широко применяемый фунгицид триадимефон. Наиболее перспективным оказалось соединение **8**, активность которого превосходила стандарт в отношении четырех фитопатогенов. Оценка рострегуляторной активности при испытаниях *in vivo* на трехдневных проростках огурца сорта «Единство» показала, что лишь соединение **10** проявляет небольшую ретардантную активность в концентрации 10 мг/л.



R = H (**1**, **3**, **5**, **6**); R = CH₃ (**2**, **4**, **7**, **8**); Z = N (**5**, **7**, **9**); Z = CH (**6**, **8**, **10**)

Рисунок 2. Схема получения 2-азолилметил-6-арилиден-1,4-диоксаспиро[4.5]деканов

Список литературы

1. Popkov S. V., Kovalenko L. V., Bobylev M. M. et al. // Pesticide Science. 1997. Vol. 49. P. 125–129.

2. Talismanov V. S., Popkov S. V., Karmanova O. G. et al. // International Journal of Pharmaceutical Research. 2019. Vol. 11. P. 315–319.

** Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 19-73-20190.*

УДК 542.547

**К. В. Потапов, Д. А. Денисов, В. В. Глушкова,
Р. А. Новиков, Ю. В. Томилов**

*Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН,
119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр., 47,
kospotapov@yandex.ru*

**2'-АРИЛ-1,1'-БИЦИКЛОПРОПИЛ-2,2-ДИКАРБОКСИЛАТЫ
КАК АНАЛОГИ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ:
РЕАКЦИИ С ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНОМ И РТАД ПОД ДЕЙСТВИЕМ
КИСЛОТ ЛЬЮИСА***

Ключевые слова: донорно-акцепторные циклопропаны, винилгалогениды, 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-дион, кислоты Льюиса.

Возрастающий интерес к химии донорно-акцепторных циклопропанов (ДАЦ) и, в частности, 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатам связан с их высоким синтетическим потенциалом. При этом одним из перспективных направлений развития химии донорно-акцепторных циклопропанов является расширение реакционной системы путем добавления в структуру циклопропановых фрагментов с сохранением концепции активации донорными и акцепторными заместителями.

Ранее нами было установлено, что 2'-фенил-1,1'-бициклопропил-2,2-дикарбоксилат (АБЦК) при обработке кислотами Льюиса подвергается раскрытию обоих циклопропановых колец с селективным образованием изомерных пентадиенилмалонатов, положение двойных связей в которых зависит от условий реакции и природы используемой кислоты Льюиса [1].

В данной работе мы показали, что АБЦК **1a** в реакции с фенилацетиленом в присутствии GaCl_3 , GaBr_3 , или систем $\text{GaCl}_3/\text{Bu}_4\text{NGaCl}_4$ (1:3), или $\text{GaBr}_3/\text{Bu}_4\text{NGaBr}_4$ (1:3) может не только давать продукты изомеризации, но и присоединяться к тройной связи с образованием аддуктов сопряженного